

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2001-102678

(P2001-102678A)

(43)公開日 平成13年4月13日 (2001.4.13)

(51)Int.CL'
H01S 5/042
H01L 33/00識別記号
610FI
H01S 5/042
H01L 33/00ラーマー[®](参考)
610 5F041
C 5F073
E

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全8頁)

(21)出願番号	特願平11-276328
(22)出願日	平成11年9月29日 (1999.9.29)

(71)出願人	000003078 株式会社東芝 神奈川県川崎市幸区坂川町72番地
(72)発明者	野崎 千咲 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内
(72)発明者	吉田 博昭 神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内
(74)代理人	100058479 弁理士 鈴江 武彦 (外6名)

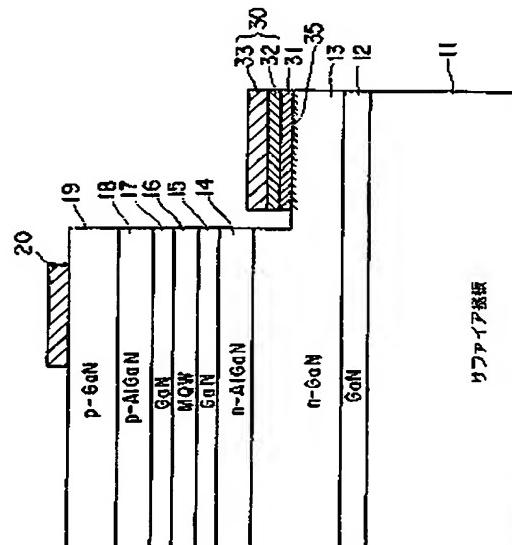
最終頁に続く

(54)【発明の名称】窒化ガリウム系化合物半導体素子

(57)【要約】

【課題】n型GaNコンタクト層とn側誘極とのコンタクト抵抗を低減し、低しきい値電流、低動作電圧、高信頼性を実現する。

【解決手段】サファイア基板11上に、n-GaNコンタクト層13、n-AlGaNクラッド層14、MQW活性層16、p-AlGaNクラッド層18、p-GaNコンタクト層19が積層され、p型コンタクト層19上にp側誘極20が形成され、p型コンタクト層20からn型クラッド層14までの一部を除去して露出したn型コンタクト層13上にn側誘極30が形成された青色半導体レーザであって、n側誘極30をT:N/T:Aの鏡面構造で形成し、且つn型コンタクト層13とn側誘極30との接觸部分の半導体層結晶36は、ウルツァイト構造とキューピック構造が混在しており、該接觸部分でのキューピック構造の存在比は1%未満である。



BEST AVAILABLE COPY

(2)

特開2001-102678

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 n 型窒化ガリウム系化合物半導体層 ($Ga_xIn_yAl_zN$: $x+y+z=1$, $0 \leq x, y, z \leq 1$) と、この化合物半導体層上に形成された n 側電極とを備えた窒化ガリウム系化合物半導体素子であって、前記化合物半導体層と n 側電極との接触部分の半導体層結晶は、ウルツァイト構造とキューピック構造が混在していることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体素子。

【請求項2】前記 n 側電極は、少なくとも半導体層側が TiN からなることを特徴とする請求項1記載の窒化ガリウム系化合物半導体素子。

【請求項3】前記化合物半導体層の前記 n 側電極との接触部分でのキューピック構造 ($c\text{-}GaInAlN$) とウルツァイト構造 ($w\text{-}GaInAlN$) の存在比は、

$$0\% < (c\text{-}GaInAlN) / (w\text{-}GaInAlN) < 1\%$$

であることを特徴とする請求項1又は2に記載の窒化ガリウム系化合物半導体素子。

【請求項4】基板上に、それぞれ窒化ガリウム系化合物半導体層 ($Ga_xIn_yAl_zN$: $x+y+z=1$, $0 \leq x, y, z \leq 1$) からなる、 n 型コンタクト層、 n 型クラッド層、活性層、 p 型クラッド層、 p 型コンタクト層が積層され、 p 型コンタクト層上に p 側電極が形成され、 p 型コンタクト層から n 型クラッド層までの一部を除去して露出した n 型コンタクト層上に n 側電極が形成された窒化ガリウム系化合物半導体素子であって、

前記 n 側電極は少なくとも半導体層側が TiN であり、前記 n 型コンタクト層と n 側電極との接触部分の半導体層結晶は、ウルツァイト構造とキューピック構造 ($c\text{-}GaInAlN$) とウルツァイト構造 ($w\text{-}GaInAlN$) の存在比は $0\% < (c\text{-}GaInAlN) / (w\text{-}GaInAlN) < 1\%$ であることを特徴とする窒化ガリウム系化合物半導体素子。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、窒化ガリウム系青紫色半導体レーザや窒化ガリウム系高輝度青/緑色発光ダイオードなどの窒化ガリウム系化合物半導体素子に係わり、特に窒化ガリウム系化合物半導体層と金属コンタクト層との接触部分の改良をはかった窒化ガリウム系化合物半導体素子に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、 $InGaAlP$ 材料を用いた半導体レーザは、 600 nm 帯の光源として光ディスクの読み込み/書き込みのいずれも可能なレベルまで特性改善され、既に実用化されている。さらなる記録密度向上を目指して近年、より波長の短い青色半導体レーザが盛んに開発されている。青色半導体レーザの構成材料としては、 GaN 、 $InGaN$ 、 $GaAIN$ 、 $InGaAIN$ などの窒化ガリウム系化合物半導体が注目されている。

10

【0003】例えば、 GaN 系材料を用いた半導体レーザでは、波長 $380\text{~}417\text{ nm}$ の連続発振が確認されている。しかしながら、現状では満足な特性が得られず、室温発振におけるしきい値電圧は 10 V 程度と高い値である上にばらつきが大きく、半導体レーザとしての特性は十分ではない。これは、窒化ガリウム系化合物半導体層の結晶成長が難しいことと、素子抵抗が大きいことに起因する。

【0004】特に、窒化ガリウム系化合物半導体素子では、高キャリア濃度の p 型窒化ガリウム系化合物半導体層を形成できないことと、 p 側電極コンタクト抵抗が高いことにより、大きな電圧降下を招き、パルス発振動作でさえ発熱や金属反応による劣化を生じる問題がある。この問題に関しては、様々な提案がなされており、解決の目処も立っている。

【0005】一方、 n 側の抵抗分に関しては、 p 側と比較して n 型半導体は充分なキャリア濃度が実現でき、電極コンタクト抵抗も大きな問題にはならなかった。しかし、 p 側の抵抗分の改良が進むにつれ、全体の抵抗分として n 側についても改良すべき点があることが分かってきた。例えば、 n 側電極金属はコンタクト層としての n 型 GaN 層上への堆積時に既に反応し、 $100\text{ }^{\circ}\text{C}\text{~}150\text{ }^{\circ}\text{C}$ という工程時、或いはレーザ稼動時にかかる僅かな温度上昇でさえも劣化を起こす。そして、抵抗が高く不安定になるため、レーザの室温での連続発振が困難となる場合がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】このように、光ディスクなどへの応用が期待される窒化ガリウム系化合物半導体レーザでは、 n 側電極と窒化ガリウム系化合物半導体層とのコンタクト抵抗が高く不安定となる。このため、コンタクト部で大きな電圧降下を生じ動作が不安定となり、低しきい値電流、低動作電圧、高い信頼性の素子の実現は困難となっている。また、 n 側電極と窒化ガリウム系半導体層が適応時に劣化を起こすために、レーザの室温での連続発振は困難であった。

【0007】本発明は、上記の事情を考慮してなされたもので、その目的とするところは、 n 側電極と窒化ガリウム系化合物半導体層との間に生じるコンタクト抵抗を低くし、さらに稼動時の発熱に対しての耐熱性を強く安定化することができ、低しきい値電流、低動作電圧で劣化を起こさず、優れた信頼性を有する窒化ガリウム系化合物半導体素子を提供することにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】(構成) 上記課題を解決するために本発明は、次のような構成を採用している。

【0009】即ち本発明は、 n 型窒化ガリウム系化合物半導体層 ($Ga_xIn_yAl_zN$: $x+y+z=1$, $0 \leq x, y, z \leq 1$) と、この化合物半導体層上に形成された n 側電極とを備えた窒化ガリウム系化合物半導体素子

50

(3)

特開2001-102678

3

子において、前記化合物半導体層との側電極との接触部分の半導体層結晶は、ウルツァイト構造とキューピック構造が混在していることを特徴とする。

【0010】ここで、本発明の望ましい実施態様としては次のものがあげられる。

(1) n側電極は、少なくとも半導体層側がT₁Nからなること。

(2) n側電極は、T₁N/T₂/A₁の3層構造であること。

【0011】(3) 塗化ガリウム系化合物半導体層のn側電極との接触部分でのキューピック構造(c-GaInAlN)とウルツァイト構造(w-GaInAlN)の存在比は、0% < (c-GaInAlN) / (w-GaInAlN) < 1%であること。

【0012】また本発明は、基板上に、それぞれ塗化ガリウム系化合物半導体層(Ga_xIn_yN_z, 0 ≤ x, y, z ≤ 1)からなる、n型コンタクト層、n型クラッド層、活性層、p型クラッド層、p型コンタクト層が積層され、p型コンタクト層上にp側電極が形成され、p型コンタクト層からn型クラッド層までを一部除去して露出したn型コンタクト層上にn側電極が形成された塗化ガリウム系化合物半導体素子であって、前記n側電極は少なくとも半導体層側がT₁Nであり、前記n型コンタクト層とn側電極との接触部分の半導体層結晶は、ウルツァイト構造とキューピック構造が混在しており、該接触部分でのキューピック構造

(c-GaInAlN)とウルツァイト構造(w-GaInAlN)の存在比は0% < (c-GaInAlN) / (w-GaInAlN) < 1%であることを特徴とする。

【0013】(作用) 従来の青色半導体レーザの素子構造を、図5に示す。図中の11はサファイア基板、12はGaNバッファ層、13はn-GaNコンタクト層、14はn-AlGaNクラッド層、15はGaN導波層、16は多重量子井戸(MQW)構造の活性層、17はGaN導波層、18 p-A₁GaNクラッド層、19はp-GaNコンタクト層、20はp側電極、30はn側電極、32はT₁層、33はA₁層を示している。

【0014】従来素子では、図5(a)に示すように、n側電極と塗化ガリウム系化合物半導体層とのコンタクト金属にはT₁が用いられるのが一般的で、ノンアロイの状態でややオーミック性を示していた。また、この状態ではT₁/GaN構造が保たれていることが報告されている。しかし、デバイス作製の工程中、或いはデバイス稼働時に劣化を起こし高抵抗化する傾向にあった。この高抵抗化は、ノンアロイでややオーミック接觸であったものが、100°C~150°Cという低温でショットキー接觸に変わってしまうことが原因であると考えられる。

【0015】このため多くの場合、図5(b)に示すように、T₁上にA₁を形成し、600°C以上のシンター

10

4

を施すことにより、T₁A₁合金にコンタクトとして良好なオーミック性を持たせ、これを使っている。本発明者らも、ショットキー性はシンターすることによりオーミック性に戻る場合があることを確認した。

【0016】しかし、ノンアロイ状態よりも完全で良好なオーミック性が戻るシンター温度は、塗化ガリウム系化合物半導体層の成長条件やコンタクト金属堆積前の処理及び堆積条件により大きく異なったり、シンターではオーミック性を改善することが困難な場合が多い。さらに、他の報告のように、一様に600°C以上のシンターでは安定したオーミック特性が得られるが、600°C以上の工程では半導体結晶の劣化が起こるために、素子特性全体から考えれば600°C以上の高温でのシンターは避けなければならない。

【0017】そこで本発明者は、A₁/T₁積層をn型GaN層上に堆積した構造を例にとり、諸条件でショットキーになるなど不安定な現象が、何によるものかを調べた。その結果、元素分析からは、半導体を構成する元素や電極として用いている金属T₁は堆積時に既に塗素と反応しつつあり、深さ方向のプロファイルに変化はなかった。しかし、X線回折(図6)で反応生成物や結晶構造を調べると、良好なオーミック性を示し安定な試料では塗化ガリウム系化合物半導体はウルツァイト構造とキューピック構造が混在しており、その存在比はキューピック構造が1%未満であることが条件であることを見出した。

【0018】つまり、ウルツァイト構造100%であった塗化ガリウム系化合物半導体に金属電極を積層した場合は、良好なオーミック特性ではなくまた不安定でもあった。しかし、ウルツァイト構造に1%未満のキューピック構造が混在した層が電極金属と接触した場合は、低抵抗なオーミック性を安定に示していた。

【0019】キューピック構造の仕事関数はウルツァイト構造の仕事関数にくらべ小さいと類推され、そのため金属との界面で低抵抗のオーミック性が強くなるものと考える。但し、キューピック構造が1%以上になるとまた不安定なショットキー性を示すのは、キューピック構造とウルツァイト構造の境はアモルファス的となり全体の結晶性も若しく劣るためではないかと推測される。

但し、この現象に対する明確な解説はできていない。

【0020】この実験結果より本発明者は、金属コンタクト層に接触している塗化ガリウム系化合物半導体結晶には、ある程度のキューピック構造が混在していた方が安定で良好なオーミック特性を得ることが実現できることを見出した。実際にウルツァイト構造中にキューピック構造を制御して作製するには、半導体結晶の成長方法や半導体表面への前処理やピームなどによる改質、ドライエッキング条件、金属堆積時の真空中度や不純物状態などにより、電極界面での結晶構造の制御をすることにより可能である。

(4)

5

【0021】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施形態について、図面を参照して説明する。

【0022】(第1の実施形態) 図1は、本発明の第1の実施形態に係わる青色半導体レーザの概略構成を示す断面図である。

【0023】図中の11は(0001)サファイア基板であり、この基板11上に、GaNバッファ層12、n型GaNコンタクト層13(S:ドープ、 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、4μm)、n型Al_xG_{1-x}Nクラッド層14(S:ドープ、 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、0.3μm)、GaN導波層(アンドープ、0.1μm)15、多重疊子弁戸構造(MQW)の活性層16、p型GaN導波層17(Mgドープ、0.1μm)、p型Al_xG_{1-x}Nクラッド層18(Mgドープ、 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、0.3μm)、p型GaNコンタクト層(Mgドープ $\times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ 、1μm)19が順次形成され、半導体多層構造が形成されている。この多層構造の各結晶はほぼウルツァイト構造に形成されている。

【0024】半導体多層構造のp型GaNコンタクト層19上には、p側電極20が形成されている。また、半導体多層構造の一部は、n型GaNコンタクト層13に達する深さまでドライエッチング法により除去され、これにより露出されたコンタクト層13上には、n側電極30として、TiNコンタクト層31、Ti層32、Al層33が順次積層された形で形成されている。n型GaNコンタクト層13は99%以上がウルツァイト構造であるが、n側電極30との接触部分35は所々キューピック構造が含まれている。

【0025】次に、本実施形態の半導体レーザの製造方法について説明する。

【0026】まず、図2(a)に示すように、面方位(0001)のサファイア基板11にMOCVD法で、GaNバッファ層12、n型GaNコンタクト層13、n型Al_xG_{1-x}Nクラッド層14、GaN導波層15、活性層16、p型GaN導波層17、p型Al_xG_{1-x}Nクラッド層18、p型GaNコンタクト層19を順次成長形成する。ここで、GaNバッファ層12からp型GaNコンタクト層19までの各層は、1回のMOCVD成長により連続して成長する。

【0027】次いで、図2(b)に示すように、p型GaNコンタクト層19の表面に幅10μmの領域に金属コンタクト層とAl_x電極を順次スパッタ蒸着し、700°Cの窒素雰囲気で熱処理をしてp側電極20を形成する。

【0028】次いで、図2(c)に示すように、p側電極20を含んだメサ形状をエッチングにより形成し、メサ下部に現れたn型GaNコンタクト層13の表面に対して200MeV程度の軽元素イオンビームを1時間照射する。これにより、表面の改質が起こり表面付近に非

(4)

特開2001-102678

6

晶質部ができる。その後、300°Cで熱処理することにより再結晶化するが、その際に表面層には1%未満のキューピック構造が一様に形成される。

【0029】次いで、Ti、Alを順次スパッタ蒸着し、窒素雰囲気で熱処理することにより金属コンタクト層であるTiN層31、さらにTi層32、Al層33が順次積層された、n側電極30を形成する。

【0030】次いで、サファイア基板11を50μm厚まで鏡面研磨し、p側電極20の長手方向に対して垂直方向へき開し、1mm長の青色半導体レーザチップを形成する。

【0031】かくして形成された青色半導体レーザは、しきい値電流80mAで室温連続発振した。発振波長は420nm、動作電圧は7Vであり、さらに50°C、30mW駆動においても安定に動作した。

【0032】本実施形態の青色半導体レーザの電流電圧特性を、従来レーザと比較して図3に示す。図3の曲線Aが本実施形態による青色半導体レーザの特性であり、比較として、n型GaNコンタクト層とn側電極との界面でコンタクト層の結晶がノンアロイで形成し、ウルツァイト構造が100%の場合B、及び300°Cシンターによりキューピック構造が接触面積の1%以上の場合Cの青色半導体レーザの電流電圧特性を示した。

【0033】図3から明らかなように、本実施形態では良好なダイオード特性を示しているが、比較例では完全なダイオード特性となっておらず、また電圧の立ち上がりも1.5V程度と非常に高くなっている。発光は確認できたが数分で劣化した。

【0034】このように本実施形態によれば、n側電極30を形成すべきn型GaNコンタクト層13の表面に軽元素イオンビームを照射した後に熱処理し、表面層に1%未満のキューピック構造を形成することにより、n側電極30とn型GaNコンタクト層13との間に生じるコンタクト抵抗を低くすることができます。しかも、稼動時の発熱に対しての耐熱性を強く安定化することができます。従って低しきい値電流、低動作電圧で劣化を起こさず、優れた信頼性を実現することができる。

【0035】(第2の実施形態) 図4は、本発明の第2の実施形態に係わる青色半導体レーザの概略構成を示す断面図である。なお、図1と同一部分には同一符号を付して、その詳しい説明は省略する。

【0036】本実施形態の青色半導体レーザでは、サファイア基板上にGaN厚膜結晶をH-VPE法により100μm成長する。その後、サファイア基板をエッチング等で取り除き、そのGaN厚膜を基板としてMOCVD成長により図中の各層の成長を行う。基板としたGaN厚膜はn型GaNコンタクト層43(S:ドープ、 $5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$)とし、サファイア基板を取り除いた一部分にTiN/Ti/Alを形成しn側電極30とする。

(5)

特開2001-102678

8

7

【0037】この場合、n型コンタクト層43とした厚膜は良好なGaN結晶に電極金属を接触させるために、さらに20μmのドライエッチングを施す。このとき、n型GaNコンタクト層43のn側電極30との接触部分45はサファイア基板を既に除去しているため、格子不整合による歪みが少なく、高加速、長時間のイオンビーム照射でキューピック構造が接触面積の1%未満の存在率になるように設定することができる。これにより、低抵抗な電極界面を安定に保つことができ、第1の実施形態と同様の効果が得られる。

【0038】(第3の実施形態) 次に、本発明の第3の実施形態に係わる青色半導体レーザについて説明する。素子構造は、図4と同一であるので省略する。

【0039】本実施形態では、H-VPE法でGaN厚膜結晶を成長し、その後MOCVD法により他の各層を成長していくという第2の実施形態と同じように積層する。第2の実施形態述べたようにGaN厚膜は歪みが開放されているため100%のウルツァイト構造になりやすい。

【0040】そこで本実施形態では、電極堆積前に表面に適当量のピットを形成し、その後にMOCVD再成長することにより、積極的にキューピック構造を形成する。これにより、n側電極形成ではノンアロイのままで良好で安定なオーミック接觸が得られている。その後の工程は、第1の実施形態と同様である。

【0041】このようにして作成された本実施形態レーザにおいても、n側電極30とのコンタクトに関して低抵抗な電極界面を安定に保つことができ、第1の実施形態と同様の効果が得られる。

【0042】なお、本発明は上述した各実施形態に限られるものではない。半導体層の成長方法や条件、コンタクト電極金属の種類や堆積前の半導体層に対する処理、さらには堆積後のシッター条件など製造方法は多様である。また、半導体レーザに限らず発光ダイオードに適用することもできる。さらに、発光素子以外にも、受光素子やトランジスタなどの電子デバイスにも適用可能である。また、実施形態では活性層をMQWにしたが、活性層は量子井戸構造ではなく単層構造であっても良いのは勿論のことである。

【0043】その他、本発明の要旨を逸脱しない範囲

16

で、種々変形して実施することができます。

【0044】

【発明の効果】以上詳述したように本発明によれば、n側電極(特に、n側コンタクト金属)と接触しているn型窒化ガリウム系化合物半導体層(特に、n型GaNコンタクト層)の界面の結晶構造を、ウルツァイト構造中に1%未満のキューピック構造を形成する構造にすることによって、低抵抗で熱的に安定なり側電極を実現することができる。これにより、低しきい値電流、低動作電圧で劣化を起こさず、優れた信頼性を有する窒化ガリウム系化合物半導体素子を実現することが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】第1の実施形態に係わる青色半導体レーザの素子構造を示す断面図。

【図2】図1のデバイスの製造工程を示す断面図。

【図3】実施形態レーザと従来レーザの特性を比較して示す図。

【図4】第2の実施形態に係わる青色半導体レーザの素子構造を示す断面図。

【図5】従来の青色半導体レーザの素子構造を示す断面図。

【図6】窒化ガリウム系化合物半導体のX線回折結果を示す図。

【符号の説明】

1 1…サファイア基板

1 2…GaNバッファ層

1 3…43-n型GaNコンタクト層

1 4…n型Al_xG_{1-x}Nクラッド層

1 5…n型GaN導波層

1 6…MQW活性層

1 7…p型GaN導波層

1 8…p型Al_xG_{1-x}Nクラッド層

1 9…p型GaNコンタクト層

2 0…p側電極

3 0…n側電極

3 1…TiNコンタクト金属

3 2…Ti層

3 3…Al層

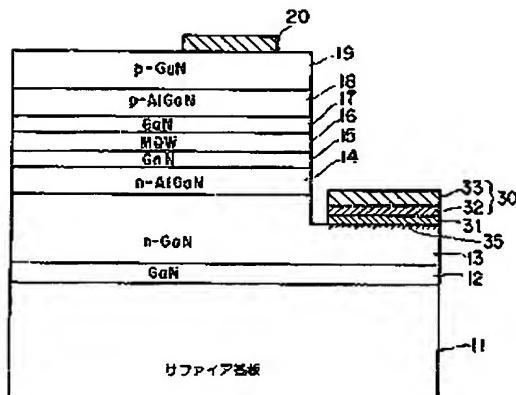
3 5…45-GaNコンタクト層のn側電極との接触部

30 分

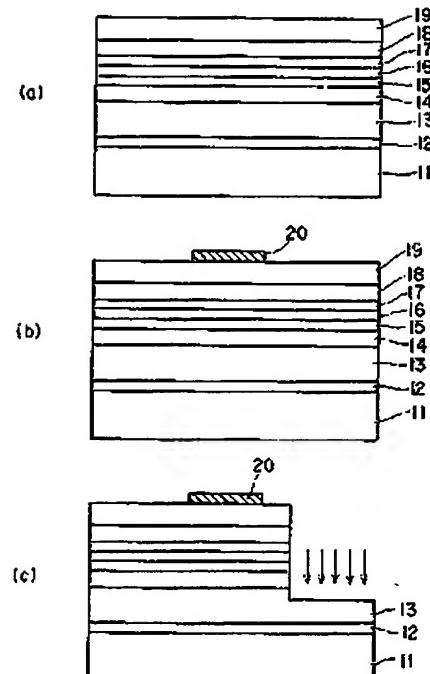
(5)

特開2001-102678

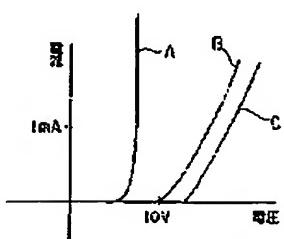
【図1】



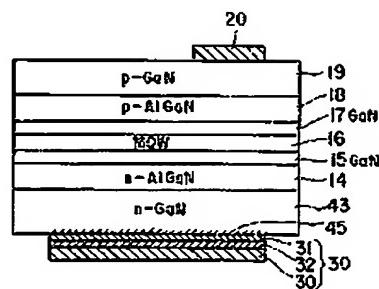
【図2】



【図3】



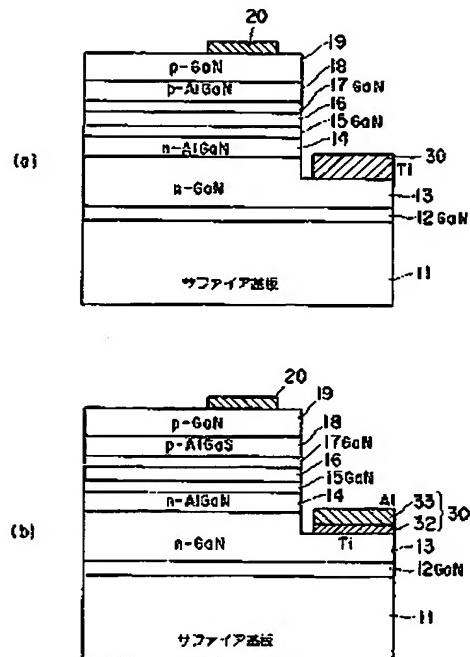
【図4】



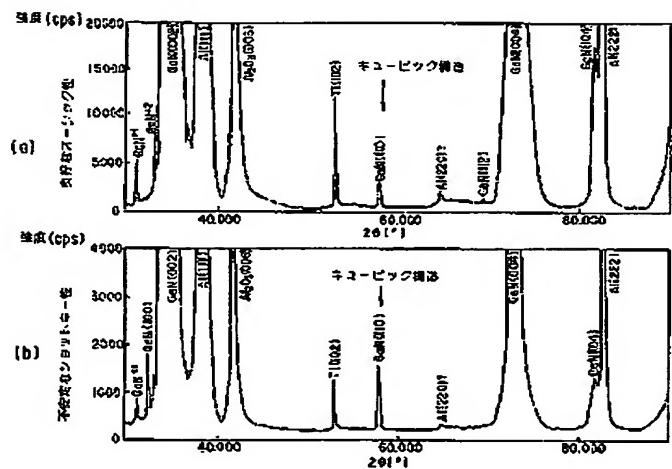
(7)

特關2001-102678

【图5】



[図6]



(8)

特開2001-102678

フロントページの続き

(72)発明者 布上 真也
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内

(72)発明者 板谷 和彦
神奈川県川崎市幸区小向東芝町1番地 株式会社東芝研究開発センター内
F ターム(参考) 5F041 AA03 CA34 CA40 CA46 CA84
CA87 CA92 FF16
5F073 AA73 AA74 AB04 BA06 CA17
CB05 CB22 EA23

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.